

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-069190
(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.CI. C08G 77/38
C08L 83/04
G03G 9/08

(21)Application number : 2000-262778 (71)Applicant : NIPPON UNICAR CO LTD
(22)Date of filing : 31.08.2000 (72)Inventor : HINO KENICHI
TOYAMA TAKATOSHI

(54) LONG CHAIN ALKYL MODIFIED POLYORGANOSILOXANE AND TONER COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner never causing offset phenomenon or adhering to roller phenomenon of sheet even at high speed on fixing by the heat roller fixing method.

SOLUTION: The toner comprises as an inner releasing agent a long chain alkyl modified organopolysiloxane having at least one long chain alkyl group of 18 to 200 carbons, and containing 50% or less area of endothermic peak of a fraction melting at 50°C or lower to the total area of all peaks on the measurement of endothermic characteristic by the differential scanning calorimeter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

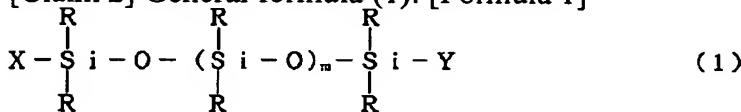
JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] Long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane whose endoergic peak area of the fraction dissolved below 50 degrees C in the endoergic curve obtained when an endoergic property is measured with a differential scanning calorimeter it is long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane which has at least one long-chain alkyl group of carbon numbers 18-200, and is 50% or less of a total peak area.

[Claim 2] General formula (1): [Formula 1]



(R expresses the alkyl group of carbon numbers 1-8, or the aryl group of carbon numbers 6-10 independently among a formula, respectively, and X and Y express the alkyl group of R or carbon numbers 8-200, and m expresses the number of 0-500 on an average.) However, both X, and both [one side or] are the alkyl groups of carbon numbers 8-200. Long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane according to claim 1 expressed.

[Claim 3] The toner constituent for electrostatic-charge image development which comes to contain long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane according to claim 1 or 2.

[Claim 4] How to raise the mold-release characteristic of the toner for electrostatic-charge image development which comes to contain carrying out internal [of the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane according to claim 1 or 2] to the toner for electrostatic-charge image development.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane which has at least one long-chain alkyl group of carbon numbers 18-200. When specified more, this invention relates to the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane whose endoergic peak area of the fraction dissolved below 50 degrees C is 50% or less of a total peak area in the endoergic curve obtained when the endoergic property is measured with a differential scanning calorimeter. This invention relates also to the toner constituent for electrostatic-charge image development which comes to contain such long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane.

[0002]

[Description of the Prior Art] The xerography is a technique established after forming the electric latent image of electrostatic charge on the photosensitive ingredient which generally contains photo conductive material, developing this latent image as a dust figure with a toner subsequently and imprinting that image on paper etc. if needed as it is indicated by U.S. Pat. No. 2297691, JP,42-23910,B, JP,43-24748,B, etc. Although this fixation means has heating, application of pressure, application of a solvent steam, etc., the heating establishing method which used the heating roller has spread most. By this heating roller establishing method, a toner image and a fixing roller front face ***** in the state of heating melting.

[0003] Although the heating roller establishing method of the high speed which can increase a copy rate in recent years has become common consequently, when a toner image and a fixing roller front face ***** , the problem of the so-called offset phenomenon which this is re-transferred [offset phenomenon] on the established sheet by which some toner images adhere to a fixing roller front face, and then it is ***** (ed), and makes an established sheet generate dirt has arisen. Moreover, the front face of the heat roller to which the toner adhered becomes easy to twist an established sheet.

[0004] Conventionally, the roller front face was formed with the ingredient which was excellent in the mold-release characteristic to toners, such as silicone rubber and fluororesin, as an approach of preventing such an offset phenomenon and the coiling-round phenomenon of an established sheet, and applying the good liquid of mold-releases characteristic, such as a silicone oil, to the front face further has been performed. However, by this approach, it cannot be said that fixable [in the both sides of low temperature and an elevated temperature] is enough.

[0005] Then, the approach of carrying out internal [of the release agent] to a toner is proposed. For example, in JP,52-3304,B and JP,60-17109,B, using various waxes as an internal release agent is proposed. Moreover, at JP,7-244398,A, the ORGANO POSHIRIROKISAN compound which has the organic radical of the monovalence in which a carbon atomic number has an amide, carboxylate, or an alkoxy group of 18 or more long chain fatty acid etc. is proposed as an internal release agent, and the denaturation polysiloxane which has the hydrocarbon group of the average carbon numbers 6-200 is proposed as an internal release agent by JP,11-316472,A.

[0006] however -- since the print speed of the heating roller establishing method is increasing at an increasing tempo in recent years -- what also has the still more advanced engine performance of a toner -- **** -- last -- it becomes like and neither an offset phenomenon nor the coiling-round phenomenon of a sheet is fully solved in such a conventional internal release agent. Furthermore, the toner of the large fixation temperature width of face to low warm elevated temperatures is called for, and the low-temperature fixable good toner is especially called for from a viewpoint of energy saving.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When this invention is established by the heating roller

establishing method, even when it is high-speed, neither an offset phenomenon nor the coiling-round phenomenon of a sheet occurs, but fixable [to low warm elevated temperatures] aims at offering a good toner.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention persons found out that the above-mentioned object was attained by making it contain in the toner for electrostatic-charge image development by making a specific new denaturation polysiloxane into an internal release agent. If there are many watery fusion components in an internal release agent as for this invention, it will worsen the blocking resistance of a toner, and it is based on knowledge that an offset phenomenon and the coiling-round phenomenon of a sheet are generated. [0009] That is, this invention is long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane which has at least one long-chain alkyl group of carbon numbers 18-200, and offers the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane whose endoergic peak area of the fraction dissolved below 50 degrees C is 50% or less of a total peak area in the endoergic curve obtained when an endoergic property is measured with a differential scanning calorimeter.

[0010] This invention also offers the toner constituent for electrostatic-charge image development which comes to contain this long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane. This invention offers further the approach of raising the mold-release characteristic of the toner for electrostatic-charge image development which comes to contain carrying out internal [of this long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane] to the toner for electrostatic-charge image development.

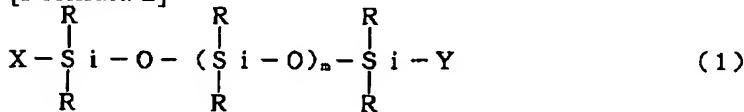
[0011]

[Embodiment of the Invention] The long-chain alkyl group of the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane of this invention may be a letter of branching also in the shape of a straight chain, as long as carbon numbers are 18-200. this long-chain alkyl group -- desirable -- carbon numbers 18-100 -- they are carbon numbers 20-50 more preferably. When the average carbon number of this alkyl group is less than 18, it becomes oil-like in ordinary temperature, and when it is used as an internal release agent of the toner for electrostatic-charge image development, a toner blocks or the fluidity of a toner falls. Moreover, if an average carbon number is larger than 200, the melting point will become high too much and manufacture of long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane and combination to the toner for electrostatic-charge image development will become difficult.

[0012] A differential scanning calorimeter is the calorimetry machine called the so-called DSC, and the endoergic peak area in this description is the area surrounded at the base line and the endoergic peak of the DSC chart which measured the heat of fusion at the 2nd temperature-up process by heating 5mg of samples by DSC-6200 (the SEIKO electronic industry incorporated company make) with fixed 10-degree-C programming rate for /. As for the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane of this invention, it is indispensable that the endoergic peak area of the fraction dissolved below 50 degrees C of the endoergic peak area of this whole is 50% or less. When there were more these rates than 50% and it is used as an internal release agent of the toner for electrostatic-charge image development, neither an offset phenomenon nor the coiling-round phenomenon of a sheet can fully be prevented. Preferably, this percentage is 40% or less. Moreover, the whole endoergic peak area of the fraction which the whole endoergic peak area of the fraction dissolved below 35 degrees C percentage of is 10% or less 15% or less 30% or less preferably, and is dissolved below 25 degrees C from the field of the preservation stability of a toner percentage of is 5% or less more preferably 10% or less.

[0013] Setting in a desirable mode, the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane of this invention is general formula (1): [0014].

[Formula 2]



[0015] (R expresses the alkyl group of carbon numbers 1-8, or the aryl group of carbon numbers 6-10 independently among a formula, respectively, and X and Y express the alkyl group of R or carbon numbers 8-200, and m expresses the number of 0-500 on an average.) However, both X, and both [one side or] are the alkyl groups of carbon numbers 8-200. It is expressed.

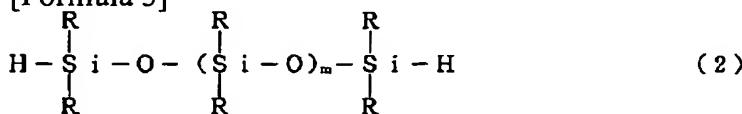
[0016] You may be a letter of branching also in the shape of a straight chain, and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, a hexyl group, and an octyl radical are specifically contained, the alkyl group of the carbon numbers 1-8 expressed by R in a general formula (1)

has a methyl group and a desirable ethyl group, and especially its methyl group is desirable. A phenyl group and a naphthyl group are contained in the aryl group of the carbon numbers 6-10 expressed by R, and especially a phenyl group is desirable. The long-chain alkyl group of the carbon numbers 18-200 expressed by X and Y in a general formula (1) is as having explained in the top. In a general formula (1), although X or Y should just be such a long-chain alkyl group, it is more desirable that both X and Y are long-chain alkyl groups. although m expresses the number of 0-500 on an average in a general formula (1) -- desirable -- an average -- 2-200 -- it is 4-100 on an average more preferably. When m was larger than 500 and it is used as an internal release agent of the toner for electrostatic-charge image development, blocking resistance serves as imperfection.

[0017] When using this long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane as an internal release agent of the toner for electrostatic-charge image development, as for that melting point, it is desirable that it is 30-150 degrees C, and it is desirable that it is especially 50-130 degrees C. When the melting point is low, the blocking resistance of a toner is inadequate, and when high, low-temperature fixable one and the mold release effectiveness become imperfection.

[0018] The long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane expressed with a general formula (1) can be manufactured with a conventional method. For example, general formula (2) : [0019]

[Formula 3]



[0020] (-- R and m express the same semantics as having defined by the formula (1) among a formula.) -- the hydronium alkyl polysiloxane expressed and long-chain -- it can manufacture by the addition reaction (hydrosilylation reaction) with 1 and 2-alkene.

[0021] The hydronium alkyl polysiloxane expressed with a formula (2) can be obtained as a thing of various polymerization degree by carrying out ring opening polymerization of for example, tetra-alkyl disiloxane and the OKUTA alkyl cyclotetrasiloxane in ordinary temperature under existence of the acid catalyst of a sulfuric acid etc. for several hours. on the other hand -- long-chain -- 1 and 2-alkene may be manufactured with a conventional method, or a commercial item may be used for it. for example, long-chain [available at the trade name of Mitsubishi Chemical, Inc. to the die allene 30] -- 1 and 2-alkene has the average carbon number 30. moreover, long-chain [available at the trade name of Idemitsu petrochemical incorporated company to RINIAREN 18] -- 1 and 2-alkene has the average carbon number 18. a thin film distillation apparatus etc. -- long-chain [of these marketing] -- the low molecular weight constituent in 1 and 2-alkene is removed, and average molecular weight may be used, making it high.

[0022] About 150 degrees C of this hydrosilylation reaction can be preferably performed at the temperature of 40 degrees C - about 120 degrees C from a room temperature under existence of a catalyst. As a catalyst, although there are compounds, such as platinum, a ruthenium, a rhodium, palladium, an osmium, and iridium, especially a platinum compound is more effective than the height of the catalytic activity. As an example of a platinum compound, platinum complexes, such as thing; made to **** metal platinum and a platinum-vinyl siloxane complex, a platinum-phosphine complex, a platinum-phosphite complex, and a platinum alcoholate catalyst, are mentioned to ****, such as a chloroplatinic acid; metal platinum; alumina, a silica, and carbon black. The amount of a catalyst is about 0.0001 - 0.1 % of the weight as metal platinum, when using a platinum catalyst.

[0023] A solvent may be used if needed in the case of a hydrosilylation reaction. as an usable solvent -- ketones [, such as fatty acids, such as nitride; acetic acids, such as sulfur compound; acetonitriles, such as a thiophene and a diethyl sulfide, diethylamine, and an aniline and butanoic acid, and these acid-anhydride; ether; acetals, and a cyclohexanone,]; -- ester; phenol; hydrocarbon; halogenated hydrocarbon;, dimethylpolysiloxane, etc. are mentioned.

[0024] long-chain [the long-chain long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane which is expressed with a general formula (1) and has the above-mentioned endoergic property is Mw/Mn=1.40 in the hydronium methyopolysiloxane whose m all R of a formula (2) is methyl groups, and is Mw/Mn=1.63 in an average of 20, and the average carbon number 30] -- it can manufacture by the hydrosilylation reaction with 1 and 2-alkene. Here, Mw/Mn is a value which expresses the ratio of weight average molecular weight and number average molecular weight, and is calculated from the measurement result of polystyrene conversion molecular weight by the gel par MYUESHON chromatography (GPC).

[0025] Although it has the above-mentioned endoergic property and the long-chain alkyl denaturation

organopolysiloxane of this invention which is not expressed with a formula (1) can be manufactured similarly In that case, it is required to use long-chain 1 and 2-alkene as the hydronium alkyl polysiloxane of molecular weight distribution narrower than a case, although expressed with a general formula (1). Furthermore, it is required for distribution of the number of the hydrosilyl (Si-H) radicals per the hydronium alkyl polysiloxane monad to be also very narrow.

[0026] This invention also offers the toner constituent for electrostatic-charge image development which comes to contain this long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane. Long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane is added as an internal release agent by the toner constituent for electrostatic-charge image development. Although it is indispensable to use this long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane for the toner constituent for this electrostatic-charge image development, it is also possible to use together still more nearly another internal release agent within limits from which the effectiveness of this invention is acquired.

[0027] As other internal release agents which can be used together, for example Low molecular weight polyethylene, The oxide and those block copolymerization objects of an aliphatic hydrocarbon system wax, such as low molecular weight polypropylene, a micro crystallin wax, and paraffin wax; Carnauba wax, a SAZORU wax, [, such as aliphatic hydrocarbon system wax; oxidization polyethylene wax] The waxes which use fatty acid ester, such as montanoic acid ester wax, as a principal component; The thing; palmitic acid which deoxidation-ized a part or all for fatty acid ester, such as deoxidation carnauba wax, Saturation straight-chain fatty acid, such as stearin acid and a montanoic acid; The Blanc Jin acid, Unsaturated fatty acid, such as an eleostearic acid and a BARINARIN acid; Stearyl alcohol, ARAKIRU alcohol, behenyl alcohol, cull now BIRUARUKORU, Polyhydric alcohol [, such as a saturated alcohol; sorbitol,], such as ceryl alcohol and melissyl alcohol; A linolic acid amide, Fatty-acid amides, such as oleic amide and a lauric-acid amide; Methylenebis octadecanamide, Saturated fatty acid screw amides, such as an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, and hexa methylenebis octadecanamide; Ethylene screw oleic amide, A hexa methylenebis oleic amide, N, and N'-dioleoyl adipic-acid amide, Unsaturated fatty acid amides, such as an N and N'-dioleoyl sebacic-acid amide; Meta xylene screw octadecanamide, Aromatic series system screw amides, such as an N and N'-distearyl isophthalic acid amide; Calcium stearate, Lauric-acid calcium, zinc stearate, Fatty-acid metal salts, such as magnesium stearate The partial esterification object of a fatty acid and polyhydric alcohol, such as a wax; behenic acid monoglyceride which made; aliphatic hydrocarbon system wax use and graft-ize vinyl system monomers, such as styrene and an acrylic acid; (Generally it is called metal soap) By the hydrogenation of vegetable fat and oil etc. The methyl ester compound which has the hydroxyl obtained; a denaturation polysiloxane given in JP,7-244398,A ORGANO POSHIRIROKISAN compound; and given in JP,11-316472,A etc. is mentioned.

[0028] Especially components other than the internal release agent of the toner constituent for electrostatic-charge image development of this invention are not limited, but can include other arbitration components in a charge control agent and a list usual binding resin, a coloring agent, and if needed. As an example of binding resin, polyester resin, acrylic resin, styrene resin, acrylic-styrene resin, styrene-vinyl acetate resin, styrene-chloro styrene resin, the styrene-propylene copolymer resin, the styrene-butadiene copolymer resin, the styrene-vinyl chloride copolymer resin, vinyl chloride resin, phenol resin, polyurethane resin, an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, etc. are mentioned. These resin may be used independently, or two or more kinds may be mixed and it may be used.

[0029] independent [in the dyes and pigments of well-known arbitration, such as carbon black, Nigrosine, the aniline bule, a copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, Hansa yellow, rhodamine system dyes and pigments, chrome yellow Quinacridone, benzidine yellow, a rose bengal a triaryl methane system color monoazo, a JISUAZO system, and condensation azo system dyes and pigments,] to a coloring agent -- or it can mix and use. As for yellow, in the case of a full color toner, it is desirable that benzidine yellow, monoazo dyes and pigments, condensation azo system dyes and pigments, and a Magenta use Quinacridone, rhodamine system dyes and pigments, and monoazo dyes and pigments, and cyanogen uses a copper phthalocyanine blue, respectively.

[0030] Although electrification control of a toner may be performed with binding resin and the coloring agent itself, an electrification control agent may be used together if needed. As a positive triboelectric charging control agent, quarternary ammonium salt and a basic and electron-donative organic substance can be used, and metal chelates, an alloy color, an acid or electron-attractive organic substance, etc. can be used as a negative triboelectric charging control agent. When color toner adaptability (the color tone failure to a toner should not have the electrification control agent itself in colorlessness or light color) is taken into consideration in the case of a color toner, as forward electrification nature, a quarternary-ammonium-salt

compound is desirable and a salt with the chromium of a salicylic acid or an alkyl salicylic acid, zinc, aluminum, etc., a complex, the metal salt of a benzilic acid and a complex, an amide compound, a phenolic compound, a naphthol compound, etc. are desirable as negative triboelectric charging. In addition, the mineral matter which carried out surface treatment with inorganic particles and said organic substances, such as a metallic oxide, may be used.

[0031] An internal agent or an external additive is contained in arbitration components other than the above for resistance modifiers, lubricant, etc., such as non-subtlety powder, such as flow improvers, such as a silica of impalpable powder, an alumina, and a titania, magnetite, a ferrite, cerium oxide, strontium titanate, and a conductive titania, and styrene resin, acrylic resin.

[0032] Among these many components, as for an internal release agent, it is desirable to carry out 0.1-30 weight section addition to the binding resin of the 100 weight sections, and it is desirable that it is especially 0.5 - 20 weight section. And the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane of this invention is desirable in order that it may acquire the effectiveness of this invention that they are 100 - 10% of the weight of all internal release agents. When there are too few contents of an internal release agent, a mold-release characteristic, offset-proof nature, and low-temperature fixable one become imperfection, and when many [too], the blocking resistance of a toner falls. Moreover, the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane of this invention can use two or more kinds together. A coloring agent is usually used so that it may become 3 - 20 weight section to the binding resin of the 100 weight sections. On the other hand, although the addition of an electrification control agent can be decided after taking into consideration conditions including the electrification nature of binding resin, and the addition and the distributed approach of a coloring agent, such as the manufacture approach and the electrification nature of other additives, it is appropriate to add 0.1 - 10 weight section to the binding resin of the 100 weight sections. About 0.05 - 10 % of the weight is [that what is necessary is just to select suitably with the engine performance desired] usually suitable for the amount of the additive used of arbitration to the binding resin of the 100 weight sections.

[0033] Although the approach of adding an internal release agent into the toner for electrostatic-charge image development changes with manufacturing methods of a toner, in case you may dissolve or distribute beforehand in binding resin and a coloring agent etc. is kneaded, in the case of the grinding method, you may add simultaneously. As an approach of adding an internal release agent beforehand, after dissolving or suspending binding resin and an internal release agent in an organic solvent, there is the approach of adding and carrying out the polymerization of the internal release agent into a monomer in the polymerization process of the approach vacuum distillation etc. removes a solvent, or binding resin etc.

[0034] The method of in the case of a suspension-polymerization method, adding an internal release agent to adding a coloring agent, an electrification control agent, a polymerization initiator, and other additives into a monomer and coincidence, distributing and warming the mixture which homogeneity was made to dissolve or distribute with a homogenizer etc. by a homomixer etc. in the drainage system medium containing a distributed stabilizer, and performing a polymerization is taken. Both the internal release agents that carried out emulsification distribution with the emulsification polymer may be condensed, by carrying out the emulsion polymerization of the polymerization nature monomer under existence of an internal release agent, in the case of an emulsion-polymerization condensation method, the emulsification polymer which contains the internal release agent in inside may be obtained, and it may be condensed in it.

[0035] As the magnetic substance which can use the toner for electrostatic-charge image development of this invention for both a dry type 1 component developer and 2 component developer, and is used for 1 component developer The alloy in which ferromagnetism comes to be shown by heat-treating suitably although alloy or compound; or the ferromagnetic elements including iron, such as a ferrite and magnetite, in which the ferromagnetism of cobalt, nickel, etc. is shown are not included, For example, the alloy of the class called the Heusler alloy containing manganese and copper, such as manganese-copper-aluminum or manganese-copper-tin, or a chromium dioxide can be mentioned. The magnetic substance is distributed by homogeneity in binding resin in the form of impalpable powder with a mean particle diameter of 0.3-30 micrometers. The content of a magnetic-substance particle has 20 - 70 weight section, especially desirable 40 - 70 weight section to the binding resin of the 100 weight sections.

[0036] When using a toner as a two-component system developer by this invention, as a carrier, well-known things, such as what performed resin coating, and a magnetic carrier, can be used for the quality of a magnetic matter or those front faces, such as iron powder, magnetite powder, and ferrite powder. The mixture of the styrene resin generally known as coat resin of a resin coating carrier, acrylic resin, styrene acrylic copolymerization system resin, silicone system resin, denaturation silicone system resin, fluororesin,

or these resin etc. can be used.

[0037] In case the toner for electrostatic-charge image development which blended the internal release agent of this invention is established by the heating roller establishing method at high speed, neither an offset phenomenon nor the coiling-round phenomenon of a sheet occurs, and fixable is good to low warm elevated temperatures, and it is excellent in glossiness, transparency, and a fluidity further. Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not the object limited to these.

[0038]

[Example] In the following examples, the melting point of an internal release agent, an endoergic peak area ratio, offset-proof nature, and blocking resistance were measured as follows in the molecular weight of binding resin and an internal release agent, and a list, respectively.

[0039] - Molecular weight {number average molecular weight (M_n) and weight average molecular weight (M_w)} : it measured with the gel par MYUESHON chromatography (GPC).

***: GPC gaging system (Jasco Corp. make)

Column: Showa Denko K.K. make Shodex-803L detector: Refractive-index (RI) detector RL540R (product made from GL Science, Inc.)

Calibration curve: Use ten kinds of standard polystyrene (molecular weight 1.2×10^3 to 2.75×10^6) by Showa Denko K.K., and it is *****. Law: In the temperature of 40 degrees C, 100microl impregnation of a sample (concentration 0.3wt%) was done for chloroform by part for 1.0ml/at a sink and this.

[0040] - ** Point: It measured at the 2nd temperature-up process by heating 5mg of samples with the fixed programming rate for DSC(SEIKO electronic industry incorporated company make; DSC-6200) 10 degree-C/. The maximum endoergic peak was made into the melting point.

- Endoergic peak area ratio : the surface ratio of a part (25 degrees C or less to the whole area, 35 degrees C or less, and 50 degrees C or less) was computed about the part which measured on the same conditions as the melting point, and was surrounded at the base line and the endoergic peak of a DSC chart.

[0041] - Offset-proof nature : the non-established image was created using the copying machine of the electrophotography method which used the organic photo conductor as the photo conductor. The coating weight of a toner is 0.7 mg/cm². It carried out. You imprinted this non-established image on paper, and made it established using the heating roller fixation machine with a diameter of 58mm with which a front face consists of a fluororesin by nip width of face of 4mm, and fixation rate 100 mm/sec. In addition, on the occasion of fixation, offset prevention liquid, such as a silicone oil, was not supplied to a roller. The temperature on the front face of a fixing roller was changed by 5-degree-C unit, and viewing estimated the non-offsetting region.

- Blocking resistance : after adding the fixed load to the toner and leaving it under a 50-degree C environment for 24 hours, the existence of condensation was checked and the quality of blocking nature was judged.

O x which will collapse shortly after pushing with a finger, although there is a condensation-less ** lump, and becomes powder Those with condensation [0042] Tetramethyl disiloxane of 83.0g of preparation of example 1 long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane, 917.0g octamethylcyclotetrasiloxane, and a 30ml sulfuric acid were taught to 2L flask, and it stirred at 25 degrees C for 8 hours. After neutralizing this, it filtered and hydronium methyopolysiloxane was obtained. It was $M_w=2496$ and $M_w/M_n=1.63$ when the molecular weight of this compound was measured. IR chart of this compound is shown in drawing 1.

[0043] next, reflux equipment, a thermometer, a reflux cooling system, and 3L separable flask equipped with nitrogen gas installation tubing -- the 489.9g above-mentioned hydronium methyopolysiloxane and long-chain -- toluene of 510.1g of die allenes 30 (Mitsubishi Chemical, Inc.; $M_w=729$, $M_w/M_n=1.40$, 1 [of the average carbon number 30], 2-alkene) and 1000g which are 1 and 2-alkenes was taught, and heating stirring was carried out to 80 degrees C under the nitrogen air current. Subsequently, it added so that chloroplatinic acid might be converted into metal platinum and it might become the concentration of 15 ppm, and it was made to react for 6 hours. Toluene was removed under reduced pressure after the reaction, and wax-like long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane was obtained. This is called compound A.

[0044] IR chart and the DSC chart of compound A are shown in drawing 2 and 3, respectively. In IR chart (drawing 2) of compound A, it is clearer than the molecular weight of compound A is increasing [that the peak which belongs to Si-H of 2100cm^{-1} near / IR chart (drawing 1) of hydronium methyopolysiloxane / has disappeared mostly, and] more greatly than hydronium methyopolysiloxane that compound A's it is target long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane. For the thing 25 degrees C or less, the thing 35 degrees C or less was [the thing (10.4% and 50 degrees C or less) of the endoergic peak area ratio of this compound A] 34.0% 4.5%. It was $M_w=5401$ and $M_w/M_n=1.52$ when the molecular weight of compound A

was measured. Compound A is equivalent to the long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane of the alkyl group of R= methyl group, m= 20, and the X=Y= average carbon number 30 in a formula (1).

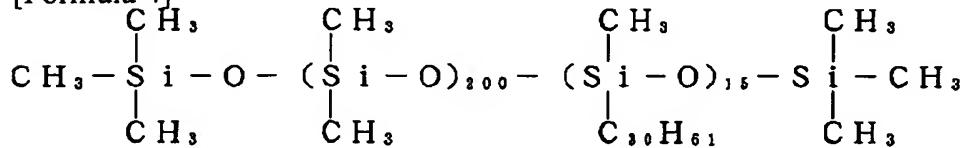
[0045] In the preparation example 1 of example 2 long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane, the hydronium methyopolysiloxane from which a degree of polymerization differs was prepared by fluctuating the mole ratio of tetramethyl disiloxane and octamethylcyclotetrasiloxane. Subsequently, compound B-C which is long-chain alkyl denaturation organopolysiloxane of this invention was prepared by making it and the die allene 30 of optimum dose react.

Compound B: Set to a general formula (1) and it is the alkyl group of R= methyl group, m= 40, and the X=Y= average carbon number 30. The DSC chart was shown in drawing 4.

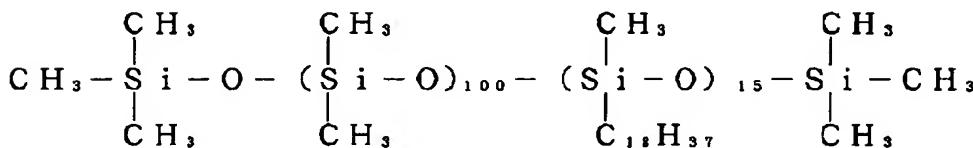
Compound C: Set to a general formula (1) and it is the alkyl group of R= methyl group, m= 10, and the X=Y= average carbon number 30. The DSC chart was shown in drawing 5.

these compound A - C, and a list -- a bottom type (3) and (4): [0046]

[Formula 4]



(3)



(4)

[0047] About the compounds D and E by which come out and a table is carried out, respectively, the melting point and an endoergic peak area ratio were shown in the following table 1.

[0048]

[A table 1]

表1. 内添剤型剤の融点と吸熱ピーク面積比

| 内添剤型剤名 | 融点 (℃) | 吸熱ピーク面積比 (%) | | | DSC チャート |
|--------|--------|--------------|--------|--------|-------------|
| | | 25 ℃以下 | 35 ℃以下 | 50 ℃以下 | |
| 化合物A | 59.1 | 4.5 | 10.4 | 34.0 | 図3 |
| 化合物B | 55.3 | 4.0 | 11.2 | 40.8 | 図4 |
| 化合物C | 62.9 | 2.2 | 6.8 | 26.8 | 図5 |
| 化合物D | 53.5 | 18.5 | 30.6 | 59.9 | — |
| 化合物E | 38.9 | 32.0 | 53.6 | 71.2 | — |

[0049] After carrying out distributed mixing of the styrene-acrylic resin (HAIMA TB-9000; Sanyo Chemical Industries, Ltd.) of the 100 weight sections of 63 degrees C of preparation glass transition points of the example 3 grinding method toner, the carbon black (MA-600; Mitsubishi Kasei Industries) of 5 weight sections, the methyltriphenylphosphonium tosylate (electrification control agent) of 1 weight section, and the compound A of 5 weight sections, melting kneading was carried out using the twin screw extruder. The hammer mill ground after cooling and it pulverized with the supersonic jet mill grinder. The obtained fine particles were classified with the pneumatic elutriation machine, and the particle powder black toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained.

[0050] The particle powder black toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained like the example 3 except having used Compound B instead of the compound A used in the example 4 example 3.

[0051] The particle powder black toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained like the example 3 except having used Compound C instead of the compound A used in the example 5 example 3.

[0052] The particle powder black toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained like the example 3 except having used Compound D instead of the compound A used in the example of comparison 1 example 3.

[0053] The particle powder black toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained like the example 3 except having used compound E instead of the compound A used in the example of comparison 2 example 3.

[0054] The offset-proof nature and blocking resistance of a toner which were acquired in the toner and the examples 1-2 of a comparison which were acquired in the examples 3-5 were evaluated, and the result was shown in tables 2 and 3, respectively. The toner which blended the compound A which is the internal release agent of this invention - C has sufficient non-offsetting region also in the heating roller establishing method which does not supply offset prevention liquid, such as a silicone oil, and blocking resistance and its fluidity are good so that clearly from a table 2 and a table 3. The toner of the examples 1-2 of a comparison which blended the internal release agents D and E to it was what is inferior to the toner constituent of this invention in offset-proof nature and blocking resistance.

[0055]

[A table 2]

表2.

| 実施例 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|--------------|-------------|-------------|-----------|
| 内添離型剤 | 化合物A | 化合物B | 化合物C |
| 非オフセット域 | 140~200°C以上 | 135~200°C以上 | 145~190°C |
| 耐ブロッキン グ性 | ○ | ○ | ○ |

[0056]

[A table 3]

表3.

| 比較例 | 比較例1 | 比較例2 |
|----------|-------------|-----------|
| 内添離型剤 | 化合物D | 化合物E |
| 非オフセット域 | 145~200°C以上 | 155~170°C |
| 耐ブロッキング性 | × | × |

[0057] Despa Ron (Kusumoto formation) of the divinylbenzene of the styrene of the preparation 73 weight section of an example 6 suspension-polymerization toner, the 2-ethylhexyl acrylate of 27 weight sections, and the 0.5 weight sections, the carbon black (MA-100S; Mitsubishi Chemical) of 5 weight sections, and the 1.5 weight sections and the compound A of 16 weight sections were taken to the dispersion cup, and it was made to distribute for 30 minutes by bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind 18000rpm using an ultra DISU parser (product made from special opportunity-ized industry). Subsequently, the styrene/acrylic resin of 15 weight sections (SA-302; Japanese carbide company) are added, and it was made to dissolve, stirring with a magnetic stirrer. Then, it was made to dissolve, having added the polymerization initiator V-65 (Wako Pure Chem make) of 5 weight sections, and stirring with a magnetic stirrer, and the monomer constituent which distributed the coloring agent was prepared. The suspension slurry which distributed the aquosity slurry which contains 5% of the weight of tricalcium phosphate and 40% of the weight of a calcium chloride independently for 10 minutes by 10000rpm by the ultra DISU parser is prepared, the above-mentioned coloring agent distribution monomer constituent was continuously carried out under notes and distributed to the suspension bath which put in the suspension slurry of an amount 4 times for 3 minutes by 8000rpm by the homomixer (special opportunity-ized industrial company make), and the suspension particle of a monomer constituent was made to form. The diameter of a grain by microscope observation was about 10 micrometers or less.

[0058] Subsequently, the agitator was exchanged for the common wing agitator, temperature up was carried out to 65 degrees C, stirring by bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind 200rpm, and the polymerization

was performed for 8 hours. The wire gauze of 100 micrometers of openings removed the condensation coarse grain which cooled and carried out little generation after polymerization termination, with dilute hydrochloric acid, after washing, filtration and rinsing were carried out and it dried, and Mn is 13,000, Mw is 41,000 and the particle the amount of [whose] gel is 6.5% was obtained. Furthermore, the trade name "Aerosil R-972" (product made from Japanese Aerosil) of the 0.3 weight section was added, it mixed to this particle 100 weight section, and the black toner was obtained.

[0059] The particle powder black toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained like the example 6 except having used Compound B instead of the compound A used in the example 7 example 6.

[0060] The particle powder black toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained like the example 6 except having used Compound C instead of the compound A used in the example 8 example 6.

[0061] The particle powder black toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained like the example 6 except having used Compound D instead of the compound A used in the example of comparison 3 example 6.

[0062] The particle powder black toner with a mean particle diameter of 11 micrometers was obtained like the example 6 except having used compound E instead of the compound A used in the example of comparison 4 example 6.

[0063] The offset-proof nature and blocking resistance of a toner which were acquired in the examples 6-8 were evaluated, and the result was shown in a table 4. Similarly the toner obtained in the examples 3 and 4 of a comparison was evaluated, and the result was shown in a table 5. The toner which blended the compound A which is the internal release agent of this invention - C has sufficient non-offsetting region also in the heating roller establishing method which does not supply offset prevention liquid, such as a silicone oil, and blocking resistance and its fluidity are good so that more clearly than a table 4. The toner of the example of a comparison which blended Compounds D-E to it was what is inferior to the toner constituent of this invention in offset-proof nature and blocking resistance.

[0064]

[A table 4]

表4.

| 実施例 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 |
|--------------|-------------|--------------|-----------|
| 内添離型剤 | 化合物A | 化合物B | 化合物C |
| 非オフセット域 | 135~200°C以上 | 130~200°C 以上 | 140~190°C |
| 耐ブロッキン グ性 | ○ | ○ | ○ |

[0065]

[A table 5]

表5.

| 比較例 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|----------|-------------|-----------|
| 内添離型剤 | 化合物D | 化合物E |
| 非オフセット域 | 145~200°C以上 | 155~170°C |
| 耐ブロッキング性 | × | × |

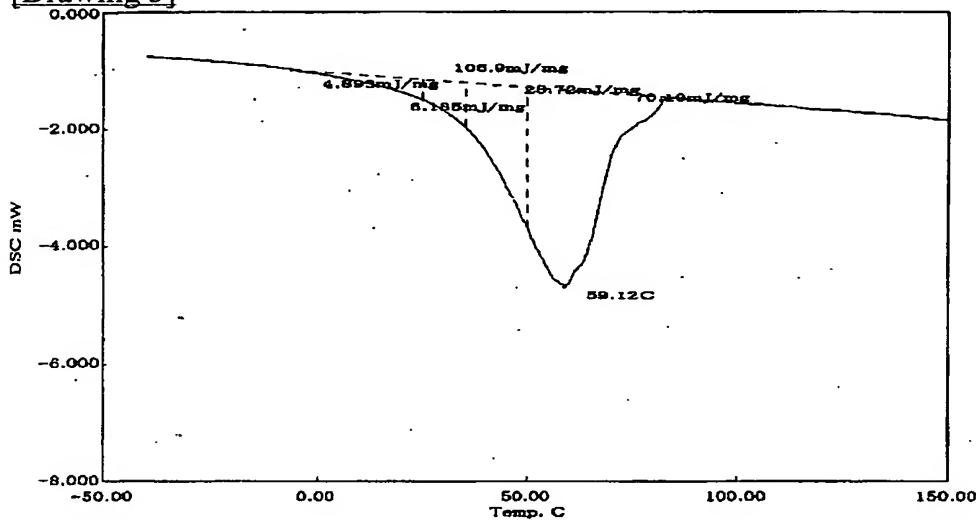
[Translation done.]

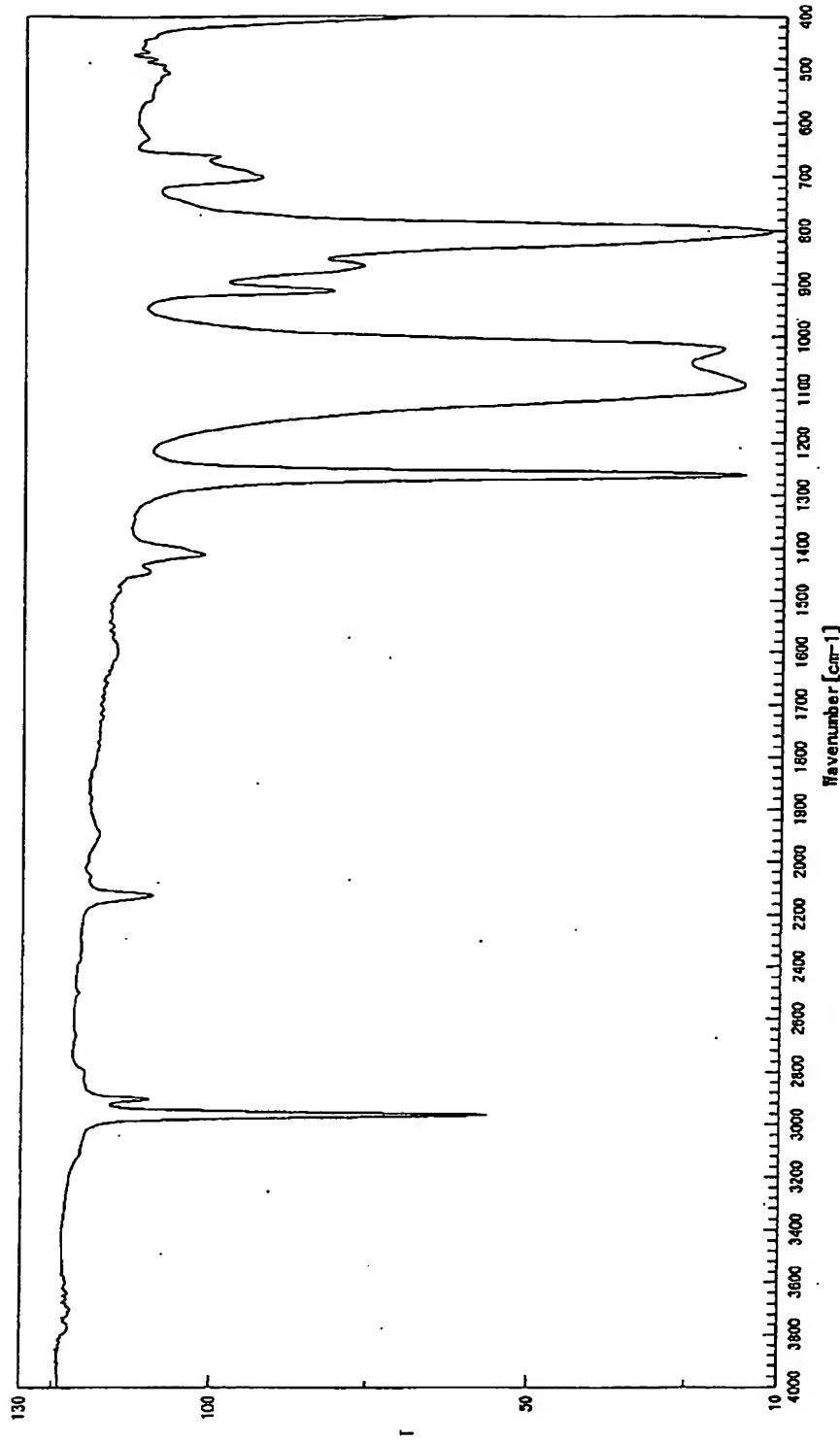
*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

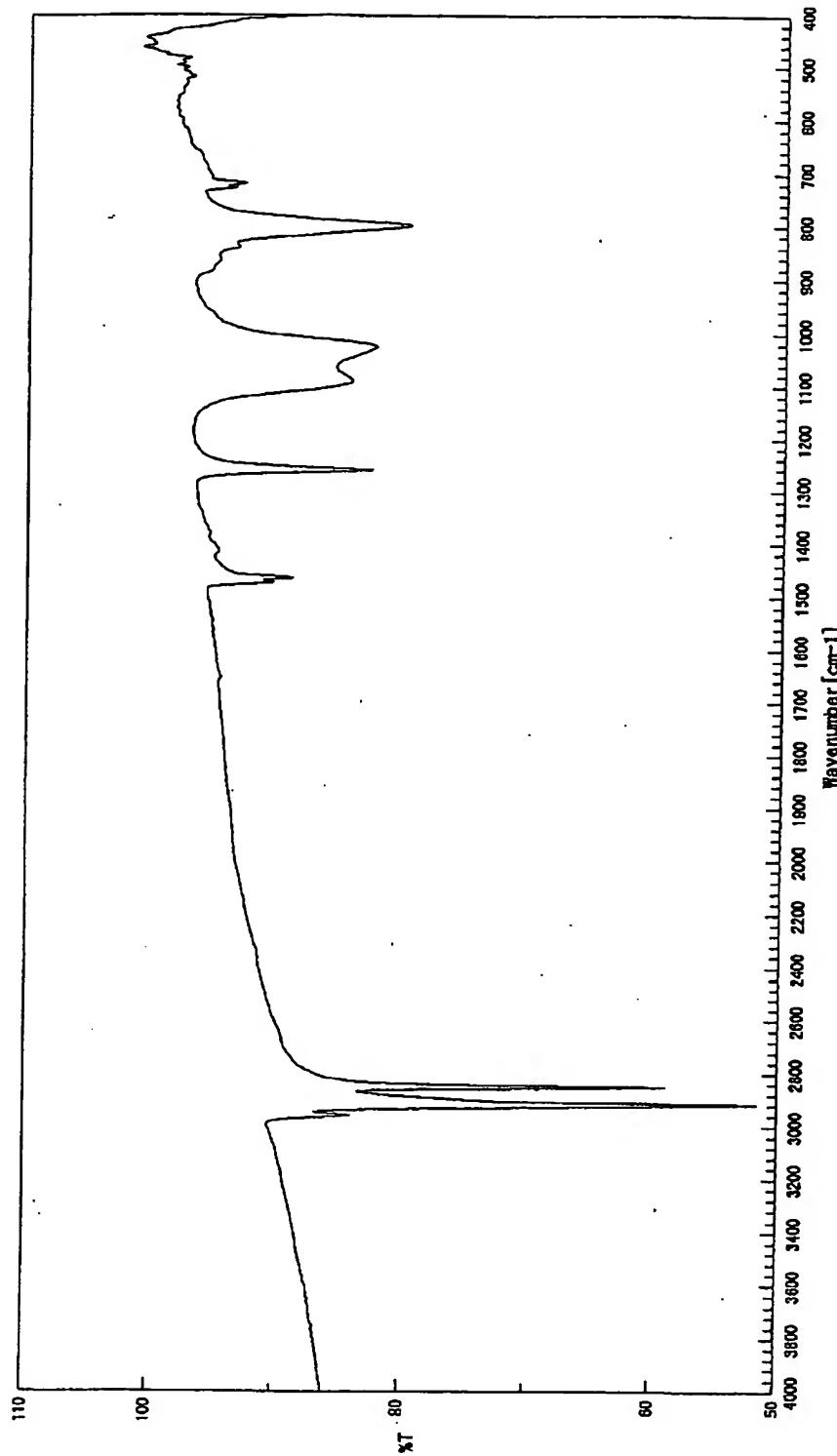
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

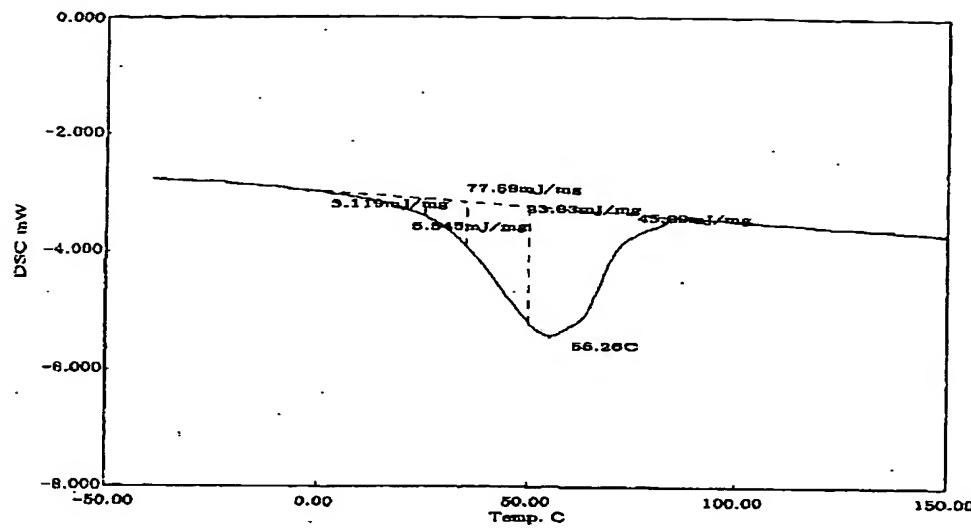
[Drawing 3]**[Drawing 1]**



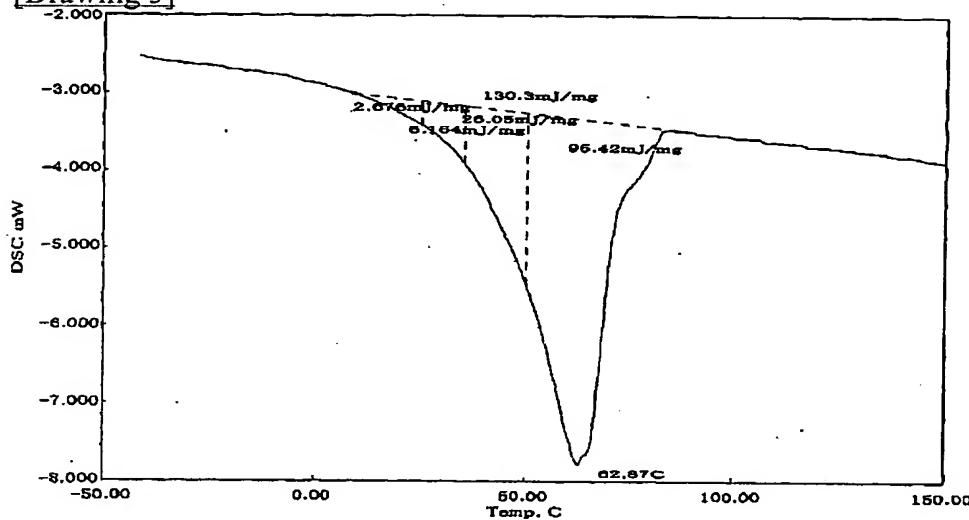
[Drawing 2]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69190

(P 2002-69190 A)

(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002. 3. 8)

| (51) Int. Cl. | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|---------------|------|------------|-------------|
| C08G 77/38 | | C08G 77/38 | 2H005 |
| C08L 83/04 | | C08L 83/04 | 4J002 |
| G03G 9/08 | 365 | G03G 9/08 | 365 4J035 |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全12頁)

| | | |
|-----------|-------------------------------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2000-262778 (P 2000-262778) | (71) 出願人 000230331 日本ユニークー株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 |
| (22) 出願日 | 平成12年8月31日 (2000. 8. 31) | (72) 発明者 日野 賢一 神奈川県横浜市中区野毛町4-173-2-6 09 |
| | | (72) 発明者 外山 貴敏 神奈川県横浜市港南区最戸1-17-1-30 1 |
| | | (74) 代理人 100089705 弁理士 社本 一夫 (外5名) |
| | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサン及びそれを含有するトナー組成物

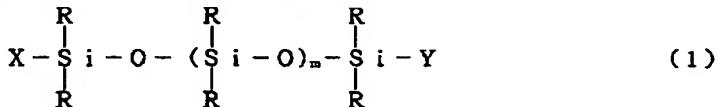
(57) 【要約】

【課題】 加熱ローラー定着法で定着した際に、高速でもオフセット現象やシートの巻き付き現象が発生しないトナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 炭素数18~200の長鎖アルキル基を少なくとも1つ有する長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンであって、示差走査熱量計で吸熱特性を測定したときに得られる吸熱曲線において、50°C以下で融解する画分の吸熱ピーク面積が全ピーク面積の50%以下である長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを内添離型剤とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数18～200の長鎖アルキル基を少なくとも1つ有する長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンであって、示差走査熱量計で吸熱特性を測定したときに得られる吸熱曲線において、50℃以下で融解



(式中、Rは、それぞれ独立して、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を表し、X及びYは、R又は炭素数8～200のアルキル基を表し、そしてmは平均で0～500の数を表す。但し、XとYの一方又は両方は炭素数8～200のアルキル基である。)で表される、請求項1記載の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサン。

【請求項3】 請求項1又は2記載の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを含んでなる静電荷像現像用トナー組成物。

【請求項4】 請求項1又は2記載の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを静電荷像現像用トナーに内添することを含んでなる、静電荷像現像用トナーの離型性を向上させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、炭素数18～200の長鎖アルキル基を少なくとも1つ有する長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンに関する。より特定すると、本発明は、示差走査熱量計でその吸熱特性を測定したときに得られる吸熱曲線において、50℃以下で融解する画分の吸熱ピーク面積が全ピーク面積の50%以下である、長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンに関する。本発明は、そのような長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを含んでなる静電荷像現像用トナー組成物にも関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法は、米国特許第2297691号、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報などに開示されているとおり、一般には光導電物質を含む感光性材料上に静電荷の電気的潜像を形成し、次いでこの潜像をトナーで粉像として現像し、その像を必要に応じて紙などに転写してから定着する技術である。この定着手段には、加熱、加圧、及び溶剤蒸気の適用などがあるが、最も普及しているのは、加熱ローラーを使用した加熱定着法である。この加熱ローラー定着法では、トナー像と定着ローラー表面が加熱溶融状態で圧接触する。

【0003】 近年、コピー速度を増大させることが可能な高速の加熱ローラー定着法が一般化しているが、その結果、トナー像と定着ローラー表面が圧接触した際にト

する画分の吸熱ピーク面積が全ピーク面積の50%以下である長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサン。

【請求項2】 一般式(1) :

【化1】

- 10 ナー像の一部が定着ローラー表面に付着し、次に圧接触される被定着シート上にこれを再移転して被定着シートに汚れを発生させるいわゆるオフセット現象という問題が生じている。また、トナーが付着した熱ローラーの表面は、被定着シートを巻き付け易くなる。

- 【0004】 従来、こうしたオフセット現象や被定着シートの巻き付き現象を防止する方法として、シリコンゴムやフッ素系樹脂などの、トナーに対して離型性に優れた材料でローラー表面を形成し、更にその表面にシリコンオイル等の離型性の良好な液体を塗布することが行われてきた。しかし、この方法では、低温と高温の双方での定着性が十分とは言えない。

- 【0005】 そこで、トナーに離型剤を内添する方法が提案されている。例えば、特公昭52-3304号及び特公昭60-17109号では、各種ワックス類を内添離型剤として使用することが提案されている。また、特開平7-244398号では、炭素原子数が18以上の長鎖脂肪酸のアミド、カルボキシレート又はアルコキシ基等を有する一価の有機基を有するオルガノポシリロキサン化合物が内添離型剤として提案され、特開11-316472号では、平均炭素数6～200の炭化水素基を有する変性ポリシロキサンが内添離型剤として提案されている。

- 【0006】 しかしながら、近年、加熱ローラー定着法の印刷速度が加速度的に増大しているので、トナーの性能も更に高度なものが要求されるようになり、こうした従来の内添離型剤では、充分にオフセット現象やシートの巻き付き現象が解決されない。更に、低温から高温までの広い定着温度幅のトナーが求められており、特に省エネルギーの観点から低温定着性の良いトナーが求められている。

【0007】

- 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、加熱ローラー一定着法で定着した際に、高速でもオフセット現象やシートの巻き付き現象が発生せず、低温から高温までの定着性が良好なトナーを提供することを目的とする。

【0008】

- 【課題を解決するための手段】 本発明者らは、特定の新規な変性ポリシロキサンを内添離型剤として静電荷像現像用トナー中に含有されることにより、上記目的が達成されることを見い出した。本発明は、内添離型剤中に低

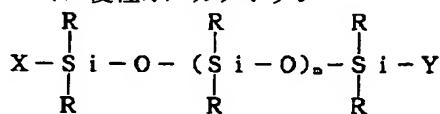
温融解成分が多いと、トナーの耐ブロッキング性を悪化させて、オフセット現象やシートの巻き付き現象を発生させるとの知見に基づく。

【0009】すなわち、本発明は、炭素数18～200の長鎖アルキル基を少なくとも1つ有する長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンであって、示差走査熱量計で吸熱特性を測定したときに得られる吸熱曲線において、50℃以下で融解する画分の吸熱ピーク面積が全ピーク面積の50%以下である長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを提供する。

【0010】本発明は、この長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを含んでなる静電荷像現像用トナー組成物も提供する。本発明は、更に、この長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを静電荷像現像用トナーに内添することを含んでなる、静電荷像現像用トナーの離型性を向上させる方法を提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンの長鎖アルキル基は、炭素数が18～200であれば、直鎖状でも分岐状であってもよい。この長鎖アルキル基は、好ましくは炭素数18～100、より好ましくは炭素数20～50である。このアルキル基の平均炭素数が18未満の場合は、常温でオイル状となり、静電荷像現像用トナーの内添離型剤として使用した場合、トナーがブロック化したり、トナーの流動性が低下する。また、平均炭素数が200より大きいと、融点が高くなりすぎ、長鎖アルキル変性オルガノポリシロ



(1)

【0015】(式中、Rは、それぞれ独立して、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基を表し、X及びYは、R又は炭素数8～200のアルキル基を表し、そしてmは平均で0～500の数を表す。但し、XとYの一方又は両方は炭素数8～200のアルキル基である。)で表される。

【0016】一般式(1)においてRにより表される炭素数1～8のアルキル基は、直鎖状でも分岐状であってもよく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシリル基、及びオクチル基が含まれ、メチル基及びエチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。Rにより表される炭素数6～10のアリール基には、フェニル基及びナフチル基が含まれ、特にフェニル基が好ましい。一般式(1)においてX及びYにより表される炭素数18～200の長鎖アルキル基は、上で説明した通りである。一般式(1)においては、XとYのいずれかがそのような長鎖アルキル基であればよいが、XとYの両方が長鎖ア

キサンの製造及び静電荷像現像用トナーへの配合が困難となる。

【0012】示差走査熱量計は、いわゆるDSCと呼ばれる熱量測定器のことと、本明細書中における吸熱ピーク面積とは、DSC-6200(セイコー電子工業株式会社製)により試料5mgを10℃/分の一定の昇温速度で加熱することによる第2昇温工程で融解熱を測定したDSCチャートのベースラインと吸熱ピークで囲まれた面積のことである。本発明の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンは、この全体の吸熱ピーク面積のうち50℃以下で融解する画分の吸熱ピーク面積が50%以下であることが必須である。この割合が50%より多いと静電荷像現像用トナーの内添離型剤として使用した場合、オフセット現象やシートの巻き付き現象を充分に防止することができない。好ましくは、この割合は40%以下である。また、トナーの保存安定性の面から、35℃以下で融解する画分の吸熱ピーク面積の全体に対する割合は、好ましくは30%以下、より好ましくは15%以下、最も好ましくは10%以下であり、25℃以下で

融解する画分の吸熱ピーク面積の全体に対する割合は、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。

【0013】好ましい態様においては、本発明の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンは、一般式(1)：

【0014】

【化2】

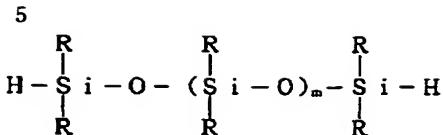
ルキル基であるのがより好ましい。一般式(1)においてmは平均で0～500の数を表すが、好ましくは平均で2～200、より好ましくは平均で4～100である。mが500より大きいと、静電荷像現像用トナーの内添離型剤として使用した場合、耐ブロッキング性が不十分となる。

【0017】この長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを静電荷像現像用トナーの内添離型剤として使用する場合、その融点は30～150℃であるのが好ましく、50～130℃であるのが特に好ましい。融点が低い場合はトナーの耐ブロッキング性が不十分であり、高い場合は低温定着性及び離型効果が不十分になる。

【0018】一般式(1)で表される長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンは常法により製造可能である。例えば、一般式(2)：

【0019】

【化3】



(2)

【0020】(式中、R及びmは式(1)で定義したのと同じ意味を表す。)で表されるヒドロアルキルポリシロキサンと長鎖1, 2-アルケンとの付加反応(ヒドロシリル化反応)により製造可能である。

【0021】式(2)で表されるヒドロアルキルポリシロキサンは、例えば、テトラアルキルジシロキサンとオクタアルキルシクロテトラシロキサンとを硫酸等の酸触媒の存在下、常温で数時間開環重合させることにより、種々の重合度のものとして得ることができる。一方、長鎖1, 2-アルケンは、常法で製造しても市販品を使用しても良い。例えば、三菱化学株式会社からダイアレン30の商品名で入手可能な長鎖1, 2-アルケンは、平均炭素数30を有する。また、出光石油化学株式会社からリニアレン18の商品名で入手可能な長鎖1, 2-アルケンは、平均炭素数18を有する。薄膜蒸留装置等によりこれら市販の長鎖1, 2-アルケン中の低分子量成分を除去して、平均分子量を高くして使用してもよい。

【0022】このヒドロシリル化反応は、触媒の存在下、室温から150℃程度、好ましくは40℃～120℃程度の温度で行うことができる。触媒としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等の化合物があるが、その触媒活性の高さより特に白金化合物が有効である。白金化合物の例としては、塩化白金酸；金属白金；アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に金属白金を担持させたもの；及び、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスファイト錯体、白金-ホスファイト錯体、白金アルコラート触媒等の白金錯体が挙げられる。触媒の量は、白金触媒を使用する場合、金属白金として0.0001～0.1重量%程度である。

【0023】ヒドロシリル化反応の際、必要に応じて溶媒を用いてもよい。使用可能な溶媒としては、チオフェン、硫化ジエチル等の硫黄化合物；アセトニトリル、ジエチルアミン、アニリン等の窒素化合物；酢酸、酪酸等の脂肪酸、及びこれらの酸無水物；エーテル；アセタール、シクロヘキサンなどのケトン；エステル；フェノール；炭化水素；ハロゲン化炭化水素；及び、ジメチルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0024】一般式(1)で表され、かつ上記の吸熱特性を有する長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンは、例えば、式(2)のRが全てメチル基でありmが平均2.0でMw/Mn=1.63であるヒドロメチルポリシロキサンと平均炭素数3.0でMw/Mn=1.40である長鎖1, 2-アルケンとのヒドロシリル化反応により製造することができる。ここで、Mw/Mnとは、重量平均分子量と数平均分子量の比を表し、ゲルパーキュ

エーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算分子量の測定結果より計算される値である。

【0025】上記の吸熱特性を有するものの、式(1)では表されない本発明の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンも、同じようにして製造することができるが、その場合、一般式(1)で表されるものの場合よりも狭い分子量分布のヒドロアルキルポリシロキサンと長鎖1, 2-アルケンを使用することが必要であり、更に、そのヒドロアルキルポリシロキサン一分子当たりのヒドロシリル(Si-H)基の数の分布も極めて狭いことが必要である。

【0026】本発明は、この長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを含んでなる静電荷像現像用トナー組成物も提供する。長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンは、静電荷像現像用トナー組成物に内添離型剤として添加される。本静電荷像現像用トナー組成物には、この長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを使用することが必須であるが、更に別の内添離型剤を本発明の効果の得られる範囲内で併用することも可能である。

【0027】併用できる他の内添離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物及びそれらのブロック共重合物；カルナバワックス、サソルワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部又は全部を脱酸化したもの；パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸などの飽和直鎖脂肪酸類；ブランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの不饱和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどの飽和アルコール類；ソルビトールなどの多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミドなどの不饱和脂肪酸アミド類；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マ

30
40
50

グネシウムなどの脂肪酸金属塩（一般に金属石けんと言われる）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物；特開平7-244398号記載のオルガノポシリコサン化合物；及び特開11-316472号記載の変性ポリシロキサン等が挙げられる。

【0028】本発明の静電荷像現像用トナー組成物の内添離型剤以外の成分は、特に限定されず、通常の結着樹脂、着色剤、及び必要に応じて電荷制御剤、並びにその他の任意成分を含めることができる。結着樹脂の例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、アクリルースチレン樹脂、スチレン-酢酸ビニル樹脂、スチレン-クロロスチレン樹脂、スチレン-プロピレン共重合体樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、スチレン-塩化ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられる。これら樹脂は単独で用いても、2種類以上を混合して用いても良い。

【0029】着色剤には、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料など、公知の任意の染顔料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合には、イエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系染顔料、縮合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、ローダミン系染顔料、モノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。

【0030】トナーの帶電制御は、結着樹脂、着色剤自体で行っても良いが、必要に応じて帶電制御剤を併用しても良い。正帶電性制御剤として、4級アンモニウム塩、塩基性・電子供与性の有機物質を用いることができ、負帶電性制御剤として、金属キレート類、合金染料、酸性もしくは電子求引性の有機物質等を用いることができる。カラートナーの場合、カラートナー適応性

（帶電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正荷電性としては、4級アンモニウム塩化合物が望ましく、負荷電性としては、サリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの塩や錯体、ベンジル酸の金属塩や錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物等が望ましい。この他、金属酸化物等の無機粒子や前記有機物質で表面処理した無機物質を用いても良い。

【0031】上記以外の任意成分には、微粉末のシリカ、アルミナ、チタニア等の流動性向上剤、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末や、スチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤や滑剤などが内添剤又は外添剤が含まれる。

【0032】これら諸成分のうち、内添離型剤は、100重量部の結着樹脂に対して0.1～30重量部添加することが好ましく、0.5～20重量部であるのが特に

10 好ましい。そして、本発明の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンは、全内添離型剤の100～10重量%であることが本発明の効果を得るために好ましい。内添離型剤の含有量が少なすぎる場合は離型性、耐オフセット性、低温定着性が不十分になり、多すぎるとトナーの耐ブロッキング性が低下する。また、本発明の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンは、2種類以上を併用することができる。着色剤は、通常、100重量部の結着樹脂に対し3～20重量部となるように用いられる。一方、帯電制御剤の添加量は、結着樹脂の帶電性、着色剤の添加量・分散方法を含めた製造方法、その他の添加剤の帶電性等の条件を考慮した上で決めることが可能である。100重量部の結着樹脂に対して0.1～10重量部を添加するのが適当である。任意の添加剤の使用量は、望まれる性能により適宜選定すればよく、通常、100重量部の結着樹脂に対し0.05～10重量%程度が好適である。

【0033】内添離型剤を静電荷像現像用トナー中へ添加する方法は、トナーの製造法によって異なるが、粉碎法の場合は結着樹脂中に予め溶解又は分散しておいてもよいし、また、着色剤等を混練する際に同時に添加してもよい。内添離型剤を予め添加する方法としては、結着樹脂と内添離型剤を有機溶媒中に溶解又は懸濁した後、減圧蒸留等により溶媒を除去する方法あるいは結着樹脂の重合過程でモノマー中に内添離型剤を添加して重合する方法等がある。

【0034】懸濁重合法の場合には、単量体中に着色剤、帯電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加えるのと同時に内添離型剤を加え、ホモジナイザー等で均一に溶解又は分散させた混合物を、分散安定剤を含有する水系媒体中にホモミキサー等で分散し、加温して重合を行う方法がとられる。乳化重合凝集法の場合には、乳化ポリマーと乳化分散した内添離型剤をともに凝集してもよいし、内添離型剤の存在下で重合性単量体を乳化重合することにより、内添離型剤を中に含有している乳化ポリマーを得、それを凝集してもよい。

【0035】本発明の静電荷像現像用トナーは、乾式1成分現像剤及び2成分現像剤のいずれにも使用でき、1成分現像剤に使用される磁性体としては、フェライト、マグнетイト等をはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す合金或いは化合物；又は強磁性元素を

含まないが適当に熱処理することによって強磁性を示すようになる合金、例えば、マンガン-銅-アルミニウムあるいはマンガン-銅-スズ等のマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム等を挙げることができる。磁性体は、平均粒径0.3～30μmの微粉末の形で接着樹脂中に均一に分散される。磁性体粒子の含有量は、100重量部の接着樹脂に対して20～70重量部、特に40～70重量部が望ましい。

【0036】本発明でトナーを2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質又はそれらの表面に樹脂コーティングを施したものや磁性キャリア等公知のものを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているステレン系樹脂、アクリル系樹脂、ステレンアクリル共重合系樹脂、シリコーン系樹脂、変性シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、又はこれら樹脂の混合物等が利用できる。

【0037】本発明の内添離型剤を配合した静電荷像現像用トナーは、加熱ローラー一定着法で高速で定着する際に、オフセット現象やシートの巻き付き現象が発生せず、かつ低温から高温まで定着性が良好であり、更に、光沢性、透明性、及び流動性に優れたものである。以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定される物ではない。

【0038】

【実施例】以下の実施例において、接着樹脂と内添離型剤の分子量、並びに内添離型剤の融点、吸熱ピーク面積比、耐オフセット性、及び耐ブロッキング性は、それぞれ次のように測定した。

【0039】・分子量(数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw))：ゲルパーキュエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

装 置：GPC測定システム(日本分光株式会社製)

カラム：昭和電工株式会社製 Shodex-803L

検出器：屈折率(RI)検出器RL540R(GLサイエンス株式会社製)

検量線：昭和電工株式会社製の10種類の標準ポリスチレン(分子量 1.2×10^3 ～ 2.75×10^6)を用いて作成

測 定：温度40℃において、クロロホルムを1.0ml/分で流し、これに試料(濃度0.3wt%)を100μl注入した。

【0040】・融 点：試料5mgをDSC(セイコー電子工業株式会社製:DSC-6200)10℃/分の一定の昇温速度で加熱することによる第2昇温工程で測定した。その最大吸熱ピークを融点とした。

・吸熱ピーク面積比：融点と同様の条件で測定し、DSCチャートのベースラインと吸熱ピークで囲まれた部分について、全体の面積に対する25℃以下、35℃以下

及び50℃以下の部分の面積比を算出した。

【0041】・耐オフセット性：有機光導電体を感光体とした電子写真方式の複写機を用いて未定着画像を作成した。トナーの付着量は0.7mg/cm²とした。この未定着画像を紙に転写して、表面がフッ素樹脂からなる直径58mmの加熱ローラー一定着機を用い、ニップ幅4mm、定着速度100mm/secで定着させた。なお、定着に際し、ローラーにシリコンオイル等のオフセット防止液は供給しなかった。定着ローラー表面の温度を5℃きざみで変え、非オフセット域を目視により評価した。

・耐ブロッキング性：トナーに一定荷重を加え、50℃の環境下に24時間放置した後、凝集の有無を確認し、ブロッキング性の良否を判定した。

○ 凝集なし

△ 塊があるが指で押すとすぐにくずれ粉状になる

× 凝集あり

【0042】実施例1

長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンの調製

20 83.0gのテトラメチルジシロキサンと917.0gのオクタメチルシクロテトラシロキサン及び30mlの硫酸を2Lフラスコに仕込み、25℃で8時間攪拌した。これを中和後、濾過してヒドロメチルポリシロキサンを得た。この化合物の分子量を測定したところ、Mw=2496、Mw/Mn=1.63であった。この化合物のIRチャートを図1に示す。

【0043】次に、還流装置、温度計、還流冷却装置、及び窒素ガス導入管を備えた3Lセバラブルフラスコに、489.9gの上記ヒドロメチルポリシロキサン、30長鎖1,2-アルケンである510.1gのダイアレン30(三菱化学株式会社; Mw=729、Mw/Mn=1.40、平均炭素数30の1,2-アルケン)及び1000gのトルエンを仕込み、窒素気流下で、80℃まで加熱攪拌した。次いで、塩化白金酸を金属白金に換算して15ppmの濃度になるように添加して6時間反応させた。反応後、減圧下でトルエンを除去し、ワックス状の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンを得た。これを化合物Aと称す。

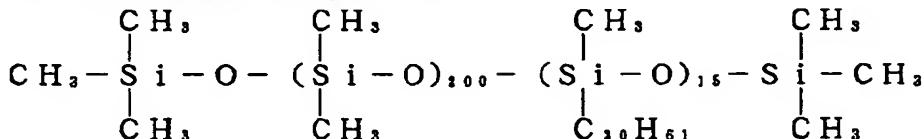
【0044】化合物AのIRチャート及びDSCチャートをそれぞれ図2及び3に示す。化合物AのIRチャート(図2)において、ヒドロメチルポリシロキサンのIRチャート(図1)の2100cm⁻¹付近のSi-Hに帰属するピークがほぼ消失していること、及び、化合物Aの分子量がヒドロメチルポリシロキサンより大きく増大していることより、化合物Aは、目的の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンであることが明らかである。この化合物Aの吸熱ピーク面積比は、25℃以下のものが4.5%、35℃以下のものが10.4%、そして、50℃以下のものが34.0%であった。化合物Aの分子量を測定したところ、Mw=5401、Mw/Mn

=1.52であった。化合物Aは、式(1)において、R=メチル基、m=20、及びX=Y=平均炭素数30のアルキル基の長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンに相当する。

【0045】実施例2

長鎖アルキル変性オルガノポリシロキサンの調製

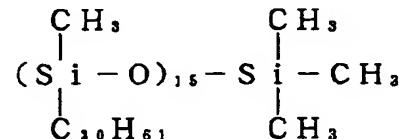
実施例1において、テトラメチルジシロキサンとオクタメチルシクロテトラシロキサンのモル比を変動させることにより重合度の異なるヒドロメチルポリシロキサンを調製した。次いで、それと適量のダイアレン30とを反応させることにより、本発明の長鎖アルキル変性オルガ



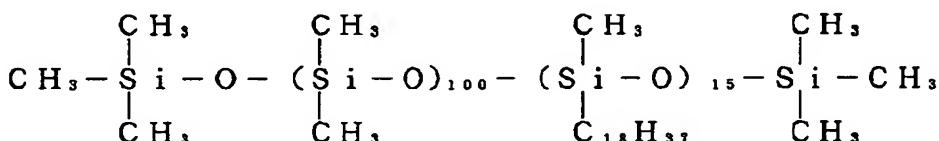
10

【0046】

【化4】



(3)



(4)

【0047】でそれぞれ表される化合物D及びEについて、融点と吸熱ピーク面積比を以下の表1に示した。

【0048】

【表1】

表1. 内添雑型剤の融点と吸熱ピーク面積比

| 内添雑型剤名 | 融点(℃) | 吸熱ピーク面積比(%) | | | DSC チャート |
|--------|-------|-------------|-------|-------|-------------|
| | | 25℃以下 | 35℃以下 | 50℃以下 | |
| 化合物A | 59.1 | 4.5 | 10.4 | 34.0 | 図3 |
| 化合物B | 55.3 | 4.0 | 11.2 | 40.8 | 図4 |
| 化合物C | 62.9 | 2.2 | 6.8 | 26.8 | 図5 |
| 化合物D | 53.5 | 18.5 | 30.6 | 59.9 | — |
| 化合物E | 38.9 | 32.0 | 53.6 | 71.2 | — |

【0049】実施例3

粉碎法トナーの調製

ガラス転移点63℃の100重量部のスチレンーアクリル樹脂(ハイマーTB-9000;三洋化成工業株式会社)、5重量部のカーボンブラック(MA-600;三菱化成工業株式会社)、1重量部のメチルトリフェニルホスホニウムトリレート(荷電制御剤)及び5重量部の化合物Aを分散混合した後、二軸押出機を用いて溶融混練した。冷却後、ハンマーミルで粉碎し、超音速ジェットミル粉碎機にて微粉碎した。得られた粉体を風力分級機で分級し、平均粒径11μmの微粒粉黒色トナーを得た。

【0050】実施例4

40 実施例3で使用した化合物Aの代わりに化合物Bを使用した以外は実施例3と同様にして、平均粒径11μmの微粒粉黒色トナーを得た。

【0051】実施例5

実施例3で使用した化合物Aの代わりに化合物Cを使用した以外は実施例3と同様にして、平均粒径11μmの微粒粉黒色トナーを得た。

【0052】比較例1

実施例3で使用した化合物Aの代わりに化合物Dを使用した以外は実施例3と同様にして、平均粒径11μmの微粒粉黒色トナーを得た。

50 微粒粉黒色トナーを得た。

【0053】比較例2

実施例3で使用した化合物Aの代わりに化合物Eを使用した以外は実施例3と同様にして、平均粒径 $11\mu\text{m}$ の微粒粉黒色トナーを得た。

【0054】実施例3～5で得られたトナー及び比較例1～2で得られたトナーの耐オフセット性と耐ブロッキング性を評価して、その結果をそれぞれ表2及び3に示した。表2及び表3から明らかのように、本発明の内添離型剤である化合物A～Cを配合したトナーは、シリコ

表2.

| 実施例 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|----------|-------------|-------------|-----------|
| 内添離型剤 | 化合物A | 化合物B | 化合物C |
| 非オフセット域 | 140～200°C以上 | 185～200°C以上 | 145～190°C |
| 耐ブロッキング性 | ○ | ○ | ○ |

【0056】

【表3】

表3.

| 比較例 | 比較例1 | 比較例2 |
|----------|-------------|-----------|
| 内添離型剤 | 化合物D | 化合物E |
| 非オフセット域 | 145～200°C以上 | 155～170°C |
| 耐ブロッキング性 | × | × |

【0057】実施例6

懸濁重合トナーの調製

73重量部のスチレン、27重量部の2-エチルヘキシルアクリレート、0.5重量部のジビニルベンゼン、5重量部のカーボンブラック(MA-100S; 三菱化学)、1.5重量部のディスパロン(楠本化成)及び16重量部の化合物Aを分散容器に取り、ウルトラディスパーザー(特殊機化工業製)を用いて窒素雰囲気下18000rpmで30分間分散させた。次いで、15重量部のスチレン/アクリル樹脂(SA-302; 日本カーバイド社)を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら溶解させた。続いて、5重量%のリン酸三カルシウム及び40重量%の塩化カルシウムを含む水性スラリーをウルトラディスパーザーにより10000rpmで10分間分散させた懸濁剤スラリーを調製しておき、上記の着色剤分散モノマー組成物を4倍量の懸濁剤スラリーを入れた懸濁浴に注下し、続いてホモミキサー(特殊機化工業社製)により8000rpmで3分間分散させてモノマー組成物の懸濁微粒子を形成させた。顕微鏡観察によると粒径はほぼ $10\mu\text{m}$ 以下であった。

【0058】次いで、攪拌機を平羽根攪拌機に交換し、窒素雰囲気下200rpmで攪拌しながら 65°C に昇温して、8時間重合を行った。重合終了後、冷却し、少量

ソイル等のオフセット防止液を供給しない加熱ローラ一定着法においても十分な非オフセット域を持ち、かつ耐ブロッキング性、流動性が良好である。それに対し、内添離型剤D又はEを配合した比較例1～2のトナーは耐オフセット性及び耐ブロッキング性において本発明のトナー組成物より劣るものであった。

【0055】

【表2】

生成した凝集粗粒を目開き $100\mu\text{m}$ の金網で除去し、希塩酸で洗浄後、ろ過、水洗をして乾燥し、Mnが13,000であり、Mwが41,000であり、そしてゲル分が6.5%である粒子を得た。さらにこの粒子100重量部に対し0.3重量部の商品名「アエロジルR-972」(日本アエロジル(株)製)を加えて混合し、黒色トナーを得た。

【0059】実施例7

実施例6で使用した化合物Aの代わりに化合物Bを使用した以外は実施例6と同様にして、平均粒径 $11\mu\text{m}$ の微粒粉黒色トナーを得た。

【0060】実施例8

実施例6で使用した化合物Aの代わりに化合物Cを使用した以外は実施例6と同様にして、平均粒径 $11\mu\text{m}$ の微粒粉黒色トナーを得た。

【0061】比較例3

実施例6で使用した化合物Aの代わりに化合物Dを使用した以外は実施例6と同様にして、平均粒径 $11\mu\text{m}$ の微粒粉黒色トナーを得た。

【0062】比較例4

実施例6で使用した化合物Aの代わりに化合物Eを使用した以外は実施例6と同様にして、平均粒径 $11\mu\text{m}$ の微粒粉黒色トナーを得た。

【0063】実施例6～8で得られたトナーの耐オフセット性と耐ブロッキング性を評価し、その結果を表4に示した。同様に、比較例3及び4で得られたトナーを評

価し、その結果を表5に示した。表4より明らかのように、本発明の内添離型剤である化合物A～Cを配合したトナーは、シリコンオイル等のオフセット防止液を供給しない加熱ローラー定着法においても十分な非オフセット域を持ち、かつ耐ブロッキング性、流動性が良好であ

る。それに対し、化合物D～Eを配合した比較例のトナーは耐オフセット性及び耐ブロッキング性において本発明のトナー組成物より劣るものであった。

【0064】

【表4】

表4.

| 実施例 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|----------|------------|------------|----------|
| 内添離型剤 | 化合物A | 化合物B | 化合物C |
| 非オフセット域 | 135～200℃以上 | 130～200℃以上 | 140～190℃ |
| 耐ブロッキング性 | ○ | ○ | ○ |

【0065】

【表5】

表5.

| 比較例 | 比較例3 | 比較例4 |
|----------|------------|----------|
| 内添離型剤 | 化合物D | 化合物B |
| 非オフセット域 | 145～200℃以上 | 155～170℃ |
| 耐ブロッキング性 | × | × |

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で調製したヒドロメチルポリシロキサンのIRチャート。

【図2】 実施例1で調製した化合物AのIRチャート。

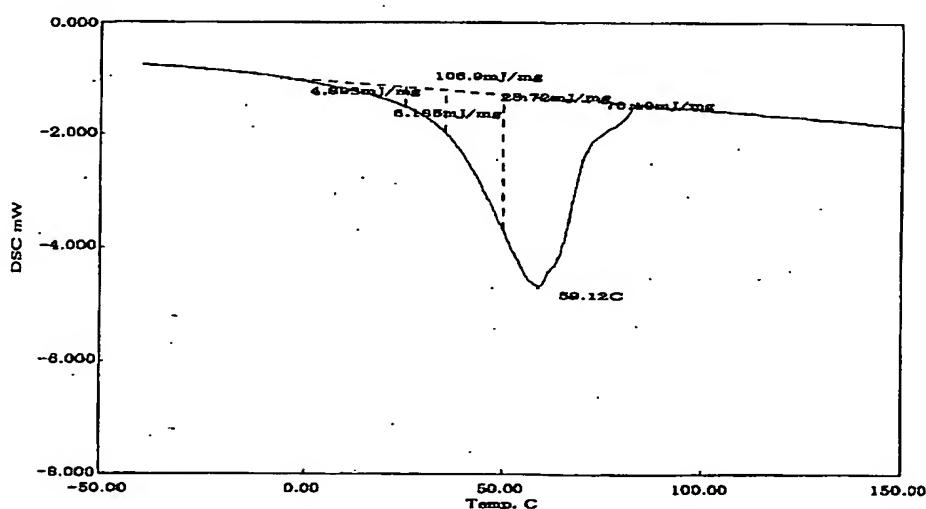
【図3】 実施例1で調製した化合物AのDSCチャート。

ト。

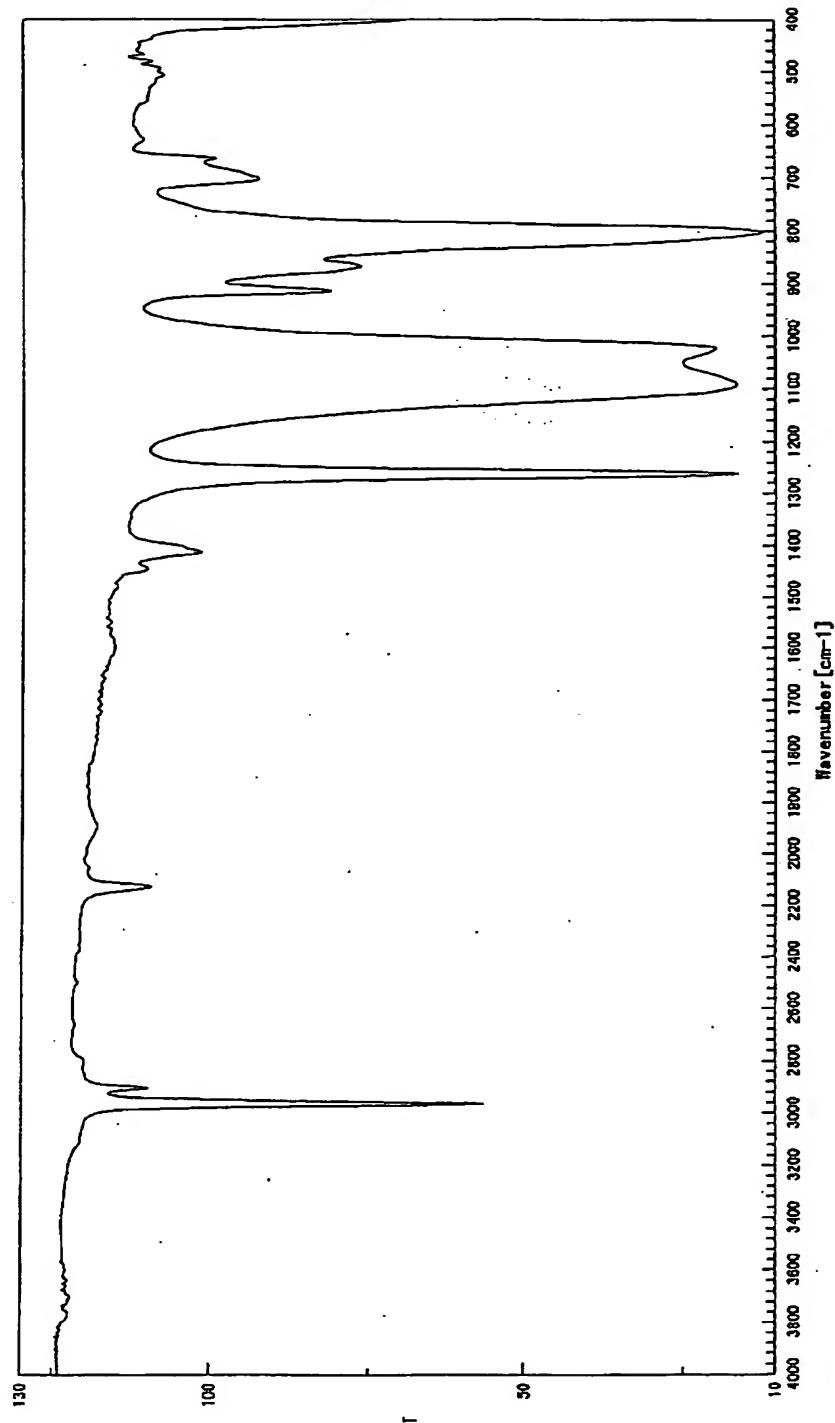
【図4】 実施例2で調製した化合物BのDSCチャート。

【図5】 実施例2で調製した化合物CのDSCチャート。

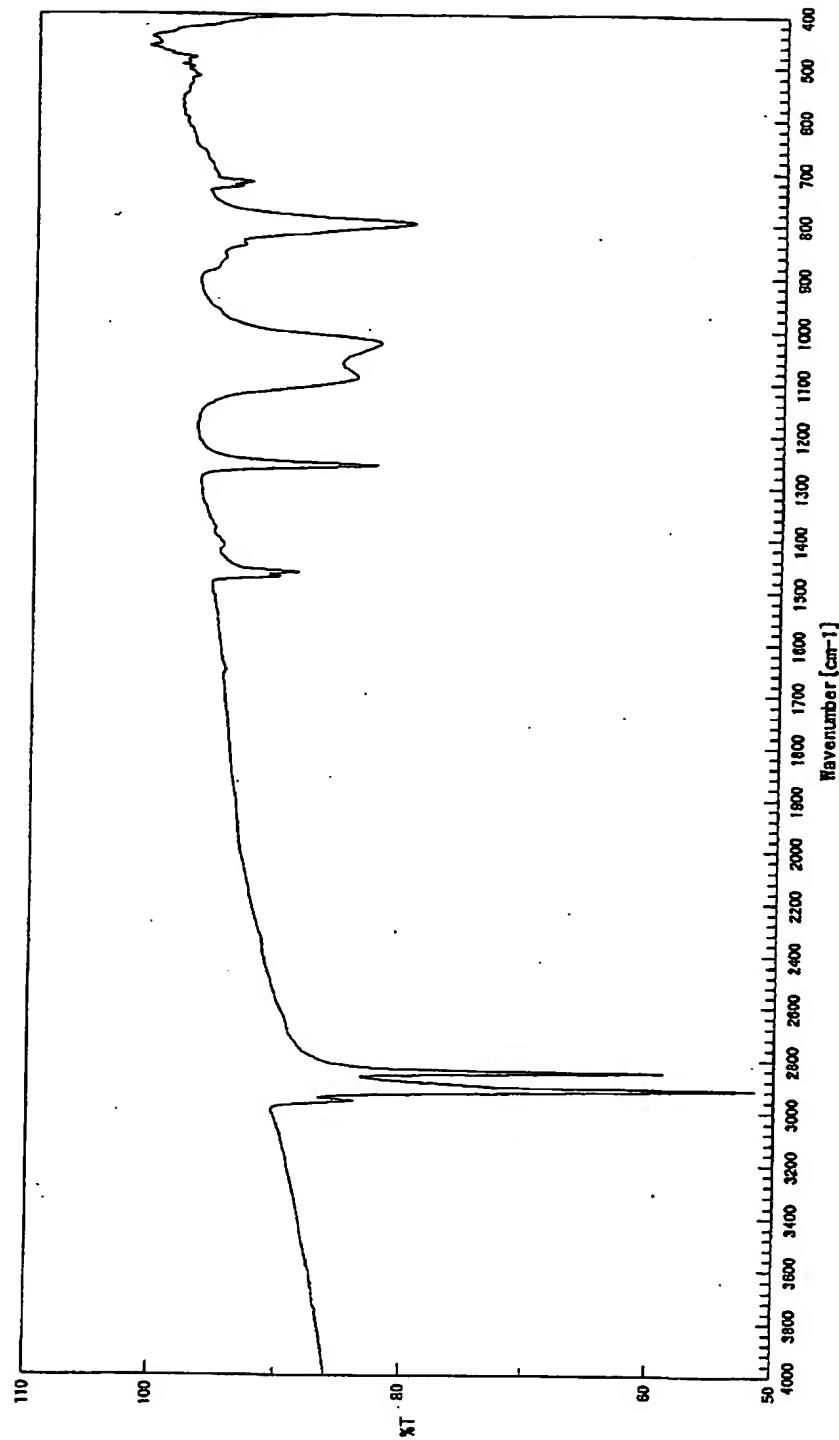
【図3】



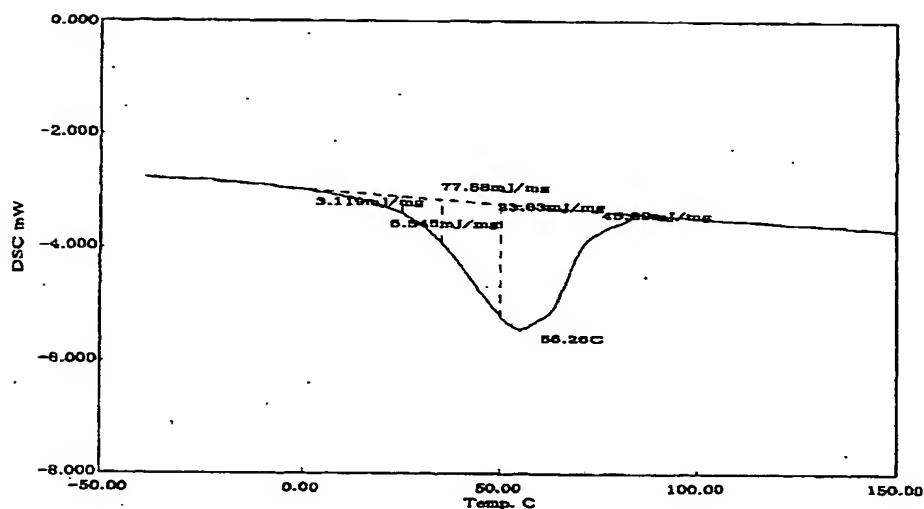
【図 1】



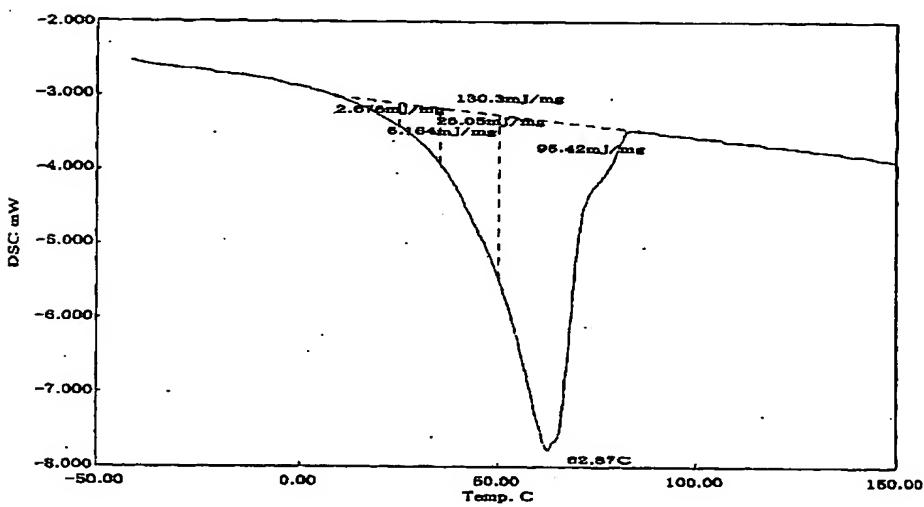
【図 2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H005 AA06 CA12 CA14 DA06 DA10
EA03
4J002 AC081 BC041 BC061 BD041
BG001 CC031 CD001 CF001
CF211 CK021 CP032 FD096
FD162 FD200 GQ00
4J035 BA02 CA01M CA01N CA02U
FB01 FB03 LB10